# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

公開特許公報



許

(特許法第38条にだし書) (の規定による特許出顧)

昭和50年 / 月3/日

特許庁長官

1. 発明の名称

### と刊歌がかかが、 非医療用数菌剤 シよびその製造法

- 2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
- 用

4. 特許出顧人

大阪市東区北浜5丁目15番地

. (209) 住友化学工業株式 持持 方 長 谷 川

代

住 所

大阪市東区北浜5丁目15番地 住友化学工業株式会社內

氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男 艾斯

出版第二章

①特開昭 51-88631

④公開日 昭51. (1976) 8. 3

②特願昭 50-13892

②出願日 昭紀 (1975) /. 3/

審査請求

(全9 頁)

\_\_\_\_\_\_ 庁内整理番号 6236 8€

6516 49.

6667 49

12 Kd 44

52日本分類

30 F371,221

30 F91

16 E33/

16 E62

51 Int. C12.

AOIN 9/22 C07 D207/ KO

CO) Ddo) / KK

C07Da09/ 52

C070491/08



〔式中、×はハロ

(式中、R1, R2, R5 および R4は水果原



で示されるシクロプロピレン等、次の一般

$$-0 = 0 -$$

(式中、Robよび Roは水素原子あるい は低級アルキル帯を表わす。) で示されるビニレン夢、次の一般式

(式中、Yは歌業原子あるいはメテレン

で示されるシクロヘキシレン革または次の 一般式

で示される / ー(ォーニトロー 5 + ハロゲノフュニル)ゼロ 5 ツンー 2 、5 ー ツオン 制帯 体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用設備制。

(4) 一般式

. .

(太中、Aは特許請求の範囲第 / 項に記載 と同じ意味を有する。)

で示される二塩基酸またはその無水物と一般 ⇒

〔式中、xは特許請求の範囲第/項に記載 と同じ意味を有する。〕

で示されるアニョン報とを脱水総合させて、 一般式

(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> かよび R<sub>4</sub>は水素原子あるいは低級アルキル等を表わす。)
で示されるエテレン等、次の一般式師

(式中、  $R_{\rm S}$ ,  $R_{\rm S}$ ,  $R_{\rm Y}$ かよび  $R_{\rm S}$ は水素原子あるいは低級フルヤル基を表わす。)

で示されるシクロプロピレン書、次の一般式 M

$$\begin{array}{cccc}
R_{o} & R_{10} \\
I & I \\
-\sigma = \sigma -
\end{array}$$
(v)

(文中、Roタよび Rioは水米原子あるいは 低級フルキル等を表わす。) で示されるビニレン等、次の一般式(M

( 式中、Yは世帯原子あるいはメテレンを表わす。 )

(式中、Aをよび×は前述と同じ意味を有する。)

で示されるノー(ォーニトローミーハロゲノフュニル)ピロリツンーム、ミージオン誘導体を得ることを特徴とする非医療用収量剤の 割冷性

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新娘なノー(コーニトローミーハロゲノフェニル)ピロリジンーは、ミージオン時本体を有効成分として含有することを特徴とする神伝療用収削剤をよびその製造法に関するものである。

ナなわち、本発明は(/) 次の一般式(j)

$$\bigvee_{j}^{N} - \bigotimes_{x}^{NO^{B}} \qquad (\tau)$$

〔式中、又はハロゲン原子、Aは次の一般式 (i)

で示されるシクロヘキシレン等または次の一 数式が

(文中、 Z は世景原子あるいはメテレン芸 を表わす。)

で示されるシャロヘキセニレン基あるいはメ テリデンエテレン基を表わす。 〕 で示されるノー(コーニトローミーハロゲノフ ェニル)ピロリジンーは、ミージオン酵等体を 有効成分として含有することを特徴とする非医 使用意識剤かよび(1) 次の一般実験

(式中、Aは前途と同じ意味を有する。) で示される二塩等間またはその無水物と一般式

(式中、xは普通と同じ意味を有する。)

特開 昭51-88631(3)

で示されるアニリン類とを脱水離合させて、一 般式(i)

〔式中、人かよび×は前述と同じ意味を有する。〕

で示されるノー(コーニトローミーハロゲノフェニル)ピロリツンー」、エージオン誘導体を 得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の鬱造法 である。

ノーフェニルピロリツンーム、5ーツオン静 冰体のうちノー(3,5ーツハロゲノフェニル) ピロリツンーム、5ーツオン静準体が特異的な 設備作用を有することは、本発明者らによる等 公昭 47ー/3433 号公報により公知となってい るが、その姿の群組な検討により、これらの化 合物はマメ科、ウリ彩かよびナス料の植物に高 優定で散布した場合、しばしば落変を生じたり、 生育抑制作用を示したりすることが明らかとな

一方、本発明化合物をイネ、キョウリ、ダイコン、トマト、ハグサイ、インゲン、エンドウナス、ピーマン、アズキ、タパコ、ソラマメ、メロンなど広範囲の作物に飲布しても、何ら等作用は認められず、本発明化合物は各種作物に集售を全く示さないと言って良い。

以上の事実は本発明化合物が最間要作物の設 重剤としてきわめてすぐれた独質を有する薬剤

った。したがって同系統化合物の使用場面かよ び使用時期が限定されるという欠点があった。 かかる観点より、本発男者らは各種植物に楽客 を示さないで作物の病害防験に卓抜した効果を 有する化合物の漿素に鋭意券力した。その 果、 本発明化合物が上記化合物機の3,5一位のハ ログン原子の一方をニトロ基で置き換えたもの であるが、病害防除効果は全く変らず、植物に 対する英容が全く認められないという驚くべき 性質を有することが判明した。本発明化合物は 金七新規合成化合物であり、その病害防除効果・ がきわめて優れ、しかも作物に対し金く客作用 を示さない事実は過去の知見から全く予想され 得なかったことであり、またその効果は産業上 追わめて有用であるととは言うまでもない。 さ て、本発明化合物の病害防険効果についてさら に詳しくは根のいもち病、飲枯病、どま葉枯病、 はか苗病、小粒園核病、各種ソ集類の書核病、 うどんと病、灰色かび病、炎そ病、輪紋病、疫 病、星室病、薬かび病、立枯病、菌立枯病、薬

であるととを示している。

本発明の())は前途した新知見に基づいて完成されたもので、一般式(j)で示される / ー(ョーニトコー 5 ーハロゲノフェニル)ピロリツンーム、5 ーツオン誘導体を有効成分として含有するとを特徴とする非医療用数量剤である。

チルモルポリン 、好せしくはトリエチルアも 、ンを森加すれば少なくとも 1/0 C以上では容易 に反応が進む。さらに低温下で反応を行なわせ る必要の る場合には、一般式師で示される二 塩基酸の無水物と一般式炉で示されるアニリン 類とを連当な器様、たとえばペンゼン、トルエ ン、キシレン、エーヘキサン、イソプロビルエ ーテル、ツォキサン、テトラヒドロフラン、酢 「世エチル、クロルベンセン、リグロイン、好も しくばトルエン中で反応させ、中間体である二 塩基酸のモノアニリド酵薬体を生成させ、これ に適当な脱水剤たとえば無水酢酸、テオニルク ロリド、アセテルクロリド、三塩化リン等好を しくは無水酢産を作用させれば、//0℃以下で \* も容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得る。 ことがてきる。

以下合成の実施例をおげて本発明を含らに静 級に説明するが本発明化合物の出発原料の推測、 反応条件はこれらのみに限定されることなく、 広い範囲で変更が可能であることはいうまでも ない。

元素分析値(010日11 N20404として).

O(%) H(%) N(%) O4(%)

計算値 52.98 3.99 9.5/ /2.09 突測値 53.04 3.9/ 9.45 /2./8

#### イン製造法の一般操作法

• )無水コハク酸 2.0 g かよび 3 ークロロー 5 ーニトロアニリン 3.5 g とを 1.0 d ナス フラスコに仕込み、1 5 分間 170~190℃ に加熱した。冷後、反応マスをエタノー ルより再記して N ー (3 ー クロロー 5 ー ニトロフェニル) コハタイミド 4.2 gを 得 た。 Ep 185.0~184.5℃

元素分析値(O10E7N2O4O1として)

C(場) B(場) N(場) Ox(場)
計算値 47./4 2.78 //.00 /3.94
実調値 47.23 2.89 //.02 /3.44

b) / , ユージメテルー / , ユーシクロブロバンジカルボン酸 3.7g、 ヨークロローエートロアニョン 4.0g、トリエテルアミン 0./g かよび キシレンョ 0 試を水

分分離器を付した30៩4ロフラスコに 仕込み3時間提拌量能させた。反応終了 後、減圧下にキシレンを留去して得られ

エタノールより再結して N - (3-クロ/キャスロー S - ニトロフェニル)シトラコンイミド /0.8 m を得た。 mp /4/.5~/42.0℃元素分析値 (011H7N2 Of 04 として)

0(%) H(%) N(%) C4(%)

計算値 49.54 2.45 /0.5/ /3.29 連翻値 49.74 2.75 /0.49 /3.43

上記製液法に従って合成し得られた結果を第
/ 表に示す。ただし、化合物番号 / , 3 , 4 , / 2
かよび / 4 は a ) の方法、化合物番号 2 , 4 , 5 ,
7 , / / , / 3 , / 7 かよび / 8 は b ) の方法、化合物

番号 8、9、10、13、14 は 0 ) の方法で合成した。

ジカルギン成類 アニ		(F	# 5 n	t	1 2 F	B) #	体	•	
	アニリン類	上	化学構造、式	収率(多)	物理定数 mp ℃	元 2	13分析	( ( )	G.
СООН	C.4 NO <sub>2</sub> NE <sub>2</sub>	,	NO <sup>2</sup> O	<b>£2</b>	185.0~ 6.5	計 47.16 実 47.23	2.78 2.89	11.00	/3.92 /3.66
сн <sub>3</sub> / соон	•	2	NO2 CH2	84	119.0~120.0	計 49.17 実 49.21		10.43	13.19 13.14
СНЗ — СООН СНЗ — СООН	•	3	NO2 O CH2	79	114.0~ 5.0	計 50.98 実 50.84	3.93	9,9/ 9,79	
сн <sub>3</sub> — соон	į.	4	HO2 OGHG	83	141.0~143.5	計 50.98 実 50.8/	3.93 3.86	9.91 9.75	12.54
H0000	,	5	NO2 O4EO(E)	86	95.5~ 8.0	計 纵 //	· [	9.02 8.85	//.4/ //.43
воор	<b>,</b>	6		74	151.0~ 3.5	計 49.54	265	10.51	
CHS COOH	•	7	NO 2 CELS	85	149.0~150.0	美石32	3.77 3.95		

		得				n	九	1 1 K	<b>跨</b> 導体			
ジカルボン酸類	アニリン類	化	化学	166	推	式	収·率	物理定数			# (9	
		169					(%)	<b>■p °C</b>	0	H	<u>N</u>	0.6
COOH	NO 3 NH3	8	LOS NOS				75	166.0~ 7.0	計 47.5%		11.01	14.03 14.28
CH2 (COOR	,	9	NO <sub>2</sub>	٦	æ3		8/	141.5~ 2.0	計 49.54 実 49.76		10.51	13.29 13.43
CH2 COOH	,	. 10	°.4		H <sub>2</sub>		67	/55,0~ 5.5	計 49.54			13.29 13.07
COOM		"	NO <sub>R</sub>		Ð		88	131.0~ 2.0	黄红瓜		8.68 8.58	10.98
COOR	. ,	12	KO <sup>2</sup>	*	<b>D</b>		£3	188.5~191.0	計 %. 刀夹 %. 24	ļ		11.05
COOR	,	/3	G.s.	*	Ð		7/	164.0~ 6.5	海红龙		8.74 8.95	11.05
COOR	•	14	C.A.	; ;	D		85	181.0~ 4.0	計 54.52 実 54.46			11.12

, .		L	将与九	九	1 & F	<b>第</b>	体		
ジカルポン酸類。	アニリン類	化化	化学 建式	収率	物理定數	元 #	<b>天分析</b>	催二(多	)
		蜀	化学造式	(%)	ap ℃	a	H	N	Q.
ССООН	( )—Mile   /5   ( )—M     66   /80.3~	180.5~ 3.0	at 40.16	2.36	9.37	3.7/			
доон	нож		NO 2			実 40.12	252	9.35	26.99
CH3			BIT OHS			et 44.05	3.40	8.56	24, 42
- COOR - CH3 - COOR -	. •	16	NO <sup>2</sup> NO <sub>DE</sub> S	82	123.0~ 5.0	奥代弘	3.45	8.73	24. 33
E0000 2 <sup>ED</sup>		7	Br A CHEG	77	186.0~ 9.0	et 46.03	3.28	8.26	<b>Ž</b> 3. %
CER COOK		"	NOS CES			突 44. /4	3.29	8.35	23. <b>5</b> 4
COOR						et 45.79	3.03	7.63	<u>5</u> 7.76
COOR		18	MO <sup>B</sup> NO	. 79	178.5~181.5	<b>≠</b> 45.83	3.//	7.68	21.70

とのようにして得られた本発明化合物を実験 に使用する際には、他成分を加えず純粋な形で 使用できるし、また殺菌剤として使いやすす るために担体と混合して使用することができ、 通常の形態、たとえば粉剤、水和剤、乳剤、油 剤、粒剤、錠剤、塩便剤、エアーソール等のい ずれとしても使用することができる。

次に本衆首期の配合例をあげ、以上の実際を 説明する。

#### 配合例/ 粉 剤

化合物(s) 3 部とタレータ 7 部とをよく粉砕 混合すれば、主刺含有量 3 % の粉剤を得る。 使用に瞬してはそのまま散布してもよく、粉 衣処理しても良い。

### 配合例 2 水和剂

化合物(7) S O 部、種展剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩素) S 部 かよび珪栗土 4 S 部 をよく粉砕混合すれば、主剤合有量 S O S O 水和剤を得る。使用に際しては水で希釈して散布してもよく、浸渍処理しても良い。

#### 配合例3 乳 泵

化合物は50部、ジメテルスルホキシド20部、キシレン20部かよび乳化剤(ポリオキシェテレンフェニルフェノールエーテル系)ノの部を認和すれば、主剤含有量50多の乳剤を得る。使用に際してはそのまま破器してもよく、水で格収して飲布しても良い。

#### 配合例 4 粒 剤

化合物四 5 部、クレー 93 5 部 かよび結合剤 (ポリピニルアルコール系) / 5 部をよく 砕混合し、水で練り合せたのち造粒乾燥すれ ば、主剤含有量 5 5 の粒剤を得る。使用に際 してはそのまま散布する。

#### 配合例5 被合粉剂

実施例2 福モンガレ病防除効果・/

第 2 独

化合物制	19	有効成分養度	発病度
	,	(ppm)	(#)
本発明化	合物 /	1000	0
	2	,	. 0 .
	. 3	•	0
,	4	•	.0
	5		0
	6		0
	7	<b>.</b> ,	0
	8	. •	. 0
	9	•	. 0
	10	,	0
•	//		.0
i	12	· •	. 0
	/3	•	0
,	14	•	0
,	15		
· .	16	•	0
,	/7	•	0
,	18	,	0
対照例			
		,	0
無処			100.0

9 cm 植木体に栽培した稲(品種 C 近畿 3 3 号)が草丈 6 0 cm 程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して/ポット当り/0 型ずつ散布した。4 時間後、 天培地培養の本病菌(Pellicularia sasakii)の菌糸片(直径 5 m)を稲の業前に接種して 2 m C の仮偶器に舒置した。

さらに《日後、発刺した病変長を測定して、 発病度を求めたところ第2表のような結果を 温か。

調査基準をよび発病度の計算法

発育度例= $\frac{0 \times n_1 + / \times n_2 + 2 \times n_3 + 4 \times n_4}{4 \times 1 \text{ (調查掂函数)}} \times / 00$   $(1 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4)$ 

#### 実施例3 稲モンガレ病防除効果ー2

P cm 植木鉢に栽培した稲(品種:近畿33 号)が草文 6 0 cm 程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈してノポット当り/ 5 sufずつ散布した。散布7日後、寒天培地培養の本病菌(Pollicularia sasakii)の菌糸片(直径5 sa)を稲の養精に接種して28℃の仮態器に静量した。

さらに4日後、発病した病療長を測定して 発病度を求めた。結果は第3表に示した。な か、調査基準かよび発病度の計算法は実施例 2と同じである。

100.0

化合物番号 有効成分過度 発 病 度 (ppm) (%) 本発明化合物 / 1000 0 4 0 5 0 #9 0 11 0 15 0 対原例 N-(3,5-ジクロロ フェニル) 50 コハク酸イミド 50多水和剛 対無例 ※ ネオアソジン (1000均衡限) 35.8

※ ••••• 市販設菌剤

はより が 後期 無処理

#### 突曲例》 インゲン菌核病防險効果

9 cm 植木鉢に第 / 本葉期になるまで栽培し たインゲン(品種:大正金時)に水和剤形態 の供飲業剤を/鉢/の賦ずつ散布した。散布 /日後、東天培地の本病菌(Sclerotinia sclerotiorum)

1000

の富糸片を初生業に張りつけ接種して、20 ℃多覆値監器に入れた。3日後に発病した病 充長より発病度を求めたところ第4表の結果 を得た。

化合物番号	有効成分後度 ( ppm )	発 病 度 ( *)
本発明化合物 2	1000	0.
	500	0
	250	0
	125	. 0
/6	1000	0
	300	0
	250	. 0
·	/25	0
対 爪 例 ゴー(3,5ージクロロ フェニル)	1000	. 0
SAME F	500	0
5 0 多水和明	250	2.5
•	125	10.0

#### 実施例と 作物に対する業容試験

### 供試作物をよび品質

キュ クリ (久留米帯合旦型)、トマト (世界一)

インゲン(大正金時)、ダイズ(奥原早生校夏)

ナス (千寅ナス)、タパコ、(プライトイエロー)

#### 耕種板長

キュウリ、インゲン、ダイズ

トマト、ナス、タバコ

#### 試験方法

措理⇒よび移植した鉢植えの植物が供飲 できるまで生育した時、水和剤形態の供飲 薬剤を/鉢より引ずつ散布した。散布後、 ビニールハウスで栽培を続けて20日後に 楽客の有無ねよび程度を観察した。

### 来答程度の基準

#### 程度

異状なし

原因不明の軽い異状がわずかに る。 ±

葉の //4以下に集客による異状がある。

# 1/4~1/2K

• 1/2以上K `₩ -

株金体紅

	, <b>49</b>			<b>X</b>			
			# :		租	蔵	
供試業剤	有効成分量	*	•	1	*	+	9
	(mqq)	2	7	インゲン	۲ *		Д
<b>科明化合物</b> /	2000	±	_	_	±	_	<u> </u>
	1000	_		_	_	_	±
	500	<u> </u>		_	, <del>-</del>	·	_
	250			-	_	_	_
• . <b></b>	2000	-	_		_	<u>.</u>	_ ·
	1000	_	-	· <b>-</b>	_	_	<u> </u>
	500 -	_	_	_	_	<b>–</b>	_
	250	_	_	-	_	-	
• 4	2000	±		_	<b>±</b>	_	_
	1000		-		_	_	.—
	500	_	_	_	_	_	·
-	250	-	_	_	_	_	_
	2000	_	±	-	_	. <b>—</b>	±
	1000	_		_	_	_	_
	500	<b>—</b> .	_	_	-,		
	230	_	_	_	-	_	
7	2000	_	±	-	_	_	±
	1000	_	· <b>_</b>	-	<b>±</b> .	-	_ ·
į	500			_		_	<b>-</b> '
-	250	_	_ '		_		

# # **#** 

無処意

			楽 岩	0	程	度	
供試薬剤	有効成分量	*	١	インゲン	4	+	9
-	(ppm)	クッ	+	ゲン	イズ	<u> </u>	Э
本 <b>発明</b> 化合物 /0	2000	±	<u>-</u>	· _	_	_	
	1000	_	<b>–</b> ′	·	_ `	. –	
	500	_	_	_	_	_	
	250		-	-	_	_	
. 11	2000	_	<b>-</b> .	±	±	_	_
•	1000	<u>-</u>	-		_	_	±
	500 .	-	_	-	_	-	<u>-</u> '
	250	_	_	<u></u>			
対照例	2000	##	##	- ##	***	₩	<b>##</b>
H-(3,5-	1000	##	#	Ħ	Ħ	Ħ	##
ジクロロフィニ	500	#	±	#	##	#	##
ルンコハク酸イミングの大利期	250	±	_	+	+	+	#
無 処 理		_ '	_		=	_	-

6. 添付件類の日録 (1) 明 細 書 1 通 28 頁 (2) 委 任 状 1 通 (3) 出際主意情求 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

氏名 省益 育